



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A61K 7/06	A1	(11) Numéro de publication international : WO 00/30594 (43) Date de publication internationale: 2 juin 2000 (02.06.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02831 (22) Date de dépôt international: 18 novembre 1999 (18.11.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/14906 26 novembre 1998 (26.11.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SAMAIN, Henri [FR/FR]; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). (74) Mandataire: BOURDEAU, Françoise; L'Oréal/D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: HAIRSTYLING COMPOSITION COMPRISING A POLYMER WITH PARTICULAR CHARACTERISTICS AND AN IONIC FILM FORMING POLYMER		
(54) Titre: COMPOSITION DE COIFFAGE COMPRENANT UN POLYMERE AUX CARACTERISTIQUES PARTICULIERES ET UN POLYMERE FILMOGENE IONIQUE		
(57) Abstract The invention concerns a hairstyling composition comprising, in a cosmetically acceptable medium: (1) at least a polymer (A) selected such that the film obtained by drying of a mixture of said polymer (A) with ethanol or water, at room temperature and at a relative moisture content of 50 % has a mechanical profile defined by at least: (i) an ultimate elongation rate (ϵ_r) not less than 300 %; (ii) a creep at 300 seconds (R_{300}) not less than 45 %; and (iii) when the creep at 300 seconds ranges between 45 and 60 %, the elongation is less than 1300 %; (2) at least a film forming polymer (B) different from polymer (A) and selected among anionic, cationic or amphoteric film forming polymers. The invention also concerns a hairstyling or hair-fixing method using said composition and its use for formulating hairstyling products such as lacquers, sprays and foams for hairstyling and hair fixing.		
(57) Abrégé L'invention a pour objet une composition de coiffage comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable: (1) au moins un polymère (A) choisi de telle sorte qu'un film obtenu par séchage d'un mélange de ce polymère (A) avec de l'éthanol ou de l'eau, à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 50 %, présente un profil mécanique défini par au moins: (i) un taux d'allongement à la rupture (ϵ_r) supérieur ou égal à 300 %; (ii) une recouvrance à 300 secondes (R_{300}) supérieure ou égale à 45 %; et (iii) lorsque la recouvrance à 300 secondes est comprise entre 45 et 60 %, alors l'allongement est inférieur à 1300 %; (2) au moins un polymère (B) filmogène et différent du polymère (A) et choisi parmi les polymères filmogènes anioniques, cationiques ou amphotères. Elle vise également un procédé de mise en forme ou de maintien des cheveux à l'aide de cette composition ainsi que son utilisation pour la formulation de produits de coiffage tels que les laques, les sprays ou les mousses, en vue d'obtenir le maintien ou la mise en forme de la coiffure.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE COIFFAGE COMPRENANT UN POLYMERE AUX CARACTERISTIQUES PARTICULIERES ET UN POLYMERE FILMOGENE IONIQUE

L'invention a pour objet une composition de coiffage comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère (A) aux caractéristiques particulières et au moins un polymère (B) choisi parmi les polymères filmogènes anioniques, cationiques ou amphotères. Elle vise également un procédé de mise en forme ou de maintien des cheveux à l'aide de cette composition ainsi que son utilisation pour la formulation de produits de coiffage tels que les laques, les sprays ou les mousses, en vue d'obtenir le maintien ou la mise en forme de la coiffure.

Les produits capillaires pour la fixation des cheveux les plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser en aérosol ou en flacon pompe tels que les laques, les sprays ou les mousses, essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou hydroalcoolique et d'un polymère filmogène soluble dans l'eau ou dans l'alcool, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques.

Toutefois, ces formulations capillaires telles que les mousses, gels et surtout les sprays et les laques aérosols destinées à maintenir la forme de la coiffure ne permettent encore pas à la coiffure de résister de manière satisfaisante aux différents mouvements naturels de la vie comme la marche, les mouvements de tête ou les coups de vent.

Les polymères utilisés pour la formulation de ces produits capillaires sont des polymères filmogènes anioniques, amphotères ou non ioniques, qui conduisent à la formation de films possédant un caractère plus ou moins dur et cassant.

Lorsque le polymère est trop cassant, le pourcentage d'allongement à la rupture mesuré sur le film est faible, c'est-à-dire en général inférieur à 2 % et la tenue de la coiffure n'est pas assurée dans le temps.

- 5 Pour remédier à ce problème, on a déjà mélangé ces polymères avec des plastifiants et obtenu des revêtements plus souples et non friables. Toutefois, ces films sont déformables et plastiques, c'est-à-dire qu'après déformation, ils ne récupèrent que très peu de leur forme initiale. Si la tenue de la coiffure est améliorée, elle n'est pas encore satisfaisante puisque la forme de la coiffure
- 10 évolue dans le temps.

- Des résultats plus satisfaisants en terme de tenue ont été obtenus avec des compositions comprenant une association de polymères filmogènes, tels que par exemple un polymère cellulosique et un polymère acrylique. Toutefois, ces
- 15 compositions ne donnent encore pas entièrement satisfaction, dans la mesure où les cheveux perdent certaines de leurs propriétés cosmétiques naturelles.

- On recherche donc des compositions cosmétiques pour le maintien et/ou la fixation de la coiffure qui procurent à la chevelure, outre une fixation durable,
- 20 de bonnes propriétés cosmétiques, notamment un bon démêlage, de la douceur et un aspect agréable.

- De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert qu'il était possible de remédier aux problèmes techniques évoqués ci-dessus, en utilisant
- 25 certaines associations spécifiques de polymères.

L'invention a pour objet composition de coiffage comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable:

- (1) au moins un polymère (A) choisi de telle sorte qu'un film obtenu par
- 30 séchage d'un mélange de ce polymère (A) avec de l'éthanol ou de l'eau, à

température ambiante et à un taux d'humidité relative de 50 %, présente un profil mécanique défini par au moins:

- (i) un taux d'allongement à la rupture (ϵ_r) supérieur ou égal à 300 %;
 - (ii) une recouvrance à 300 secondes (R_{300}) supérieure ou égale à 45 %; et
 - 5 (iii) lorsque la recouvrance à 300 secondes est comprise entre 45 et 60 %, alors l'allongement est inférieur à 1300 %;
- (2) au moins un polymère (B) filmogène et différent du polymère (A) et choisi parmi les polymères filmogènes anioniques, cationiques ou amphotères.

- 10 Un autre objet de la présente invention concerne un procédé de mise en forme ou de maintien de la coiffure comprenant la mise en œuvre de cette composition.

Encore un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation de cette
15 composition pour la fabrication de compositions cosmétiques capillaires, en vue d'obtenir un maintien ou une mise en forme de la coiffure.

Les polymères (A) particulièrement visés par la présente invention sont ceux distribués par Goodrich sous l'appellation Avalure AC 315® et V29®.

20

Au sens de la présente invention, on entend par film obtenu par séchage à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) et à un taux d'humidité relative de $50 \% \pm 5\%$, le film obtenu dans ces conditions à partir d'un mélange à 6 % de matière active (m.a.) de polymère A avec de l'éthanol ou de l'eau, la quantité de
25 mélange étant adaptée pour obtenir dans une matrice en téflon, un film d'épaisseur de $500 \pm 50 \mu\text{m}$. Le séchage est poursuivi jusqu'à ce que le poids du film n'évolue plus, ce qui représente environ 12 jours. Les polymères A solubles ou partiellement solubles dans l'éthanol sont testés dans l'éthanol. Les autres polymères sont testés dans l'eau sous forme soluble ou dispersée.

30

Au sens de la présente invention, le taux d'élongation à la rupture et le taux de recouvrance sont évalués aux moyens des essais décrits ci-après.

5 Pour effectuer les essais de traction, le film est découpé en éprouvettes de forme rectangulaire, de longueur 80 mm et de largeur 15 mm.

Les essais sont réalisés sur un appareil commercialisé sous l'appellation Lloyd ou commercialisé sous l'appellation Zwick dans les mêmes conditions de températures et d'humidité que pour le séchage, c'est-à-dire une température
10 de 22 ± 2 °C et un taux d'humidité relative de 50 ± 5 %.

Les éprouvettes sont étirées à la vitesse de 20mm/mn et la distance entre les mors est de 50 ± 1 mm.

15 Pour déterminer la recouvrance instantanée (R_i), on procède comme suit:

- on étire l'éprouvette de 150 % (ϵ_{\max}) c'est-à-dire 1,5 fois sa longueur initiale (l_0)
- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse
20 de traction, soit 20mm/mn et on mesure l'allongement de l'éprouvette en pourcentage , après retour à charge nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après:

25
$$R_i = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

Pour déterminer la recouvrance à 300 secondes, on maintient à contrainte nulle pendant 300 secondes supplémentaires, l'éprouvette ayant subi les opérations précédentes, et on mesure son taux d'allongement en pourcentage
30 (ϵ_{300}).

La recouvrance à 300 secondes en % (R_{300}) est donnée par la formule ci-après:

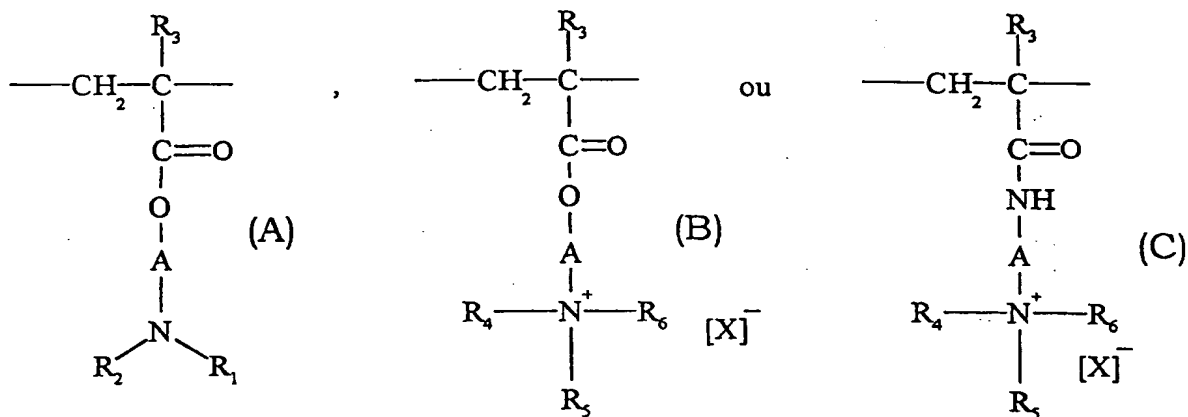
$$R_{300} = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_{300}) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

- 5 Les polymères filmogènes (B) cationiques, anioniques ou amphotères utilisables conformément à l'invention sont décrits ci-après.

- Les polymères filmogènes cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements
- 10 amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

- 15 Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les polymères cationiques suivants:

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



20

dans lesquelles:

R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupé hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle;

- 5 R₁ et R₂ représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

- 10 Les copolymères de la famille (1) contiennent en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs, des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone
15 ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle tels
20 que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- 25 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la
30 dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT

734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- et le copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidé de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

- 10 (2) les polysaccharides quaternisés décrits plus particulièrement dans les brevets américains 3.589.578 et 4.031.307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium.

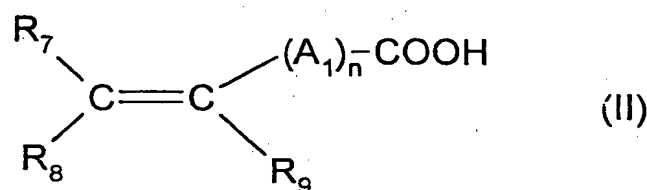
De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 par la société MEYHALL.

- 20 (3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que les produits commercialisés par BASF sous l'appellation Luviquat FC;

- (4) les chitosanes ou leurs sels;
- les sels utilisables sont en particulier les acétate, lactate, glutamate, gluconate ou le pyrrolidone carboxylate de chitosane .
- Parmi ces composés, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90,5% en poids vendu sous la dénomination KYTAN BRUT STANDARD par la société ABER TECHNOLOGIES, le pyrrolidone carboxylate de chitosane vendu sous la dénomination KYTAMER PC par la société AMERCHOL .

Les polymères filmogènes anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

- 5 1) Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



10

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A₁ désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un

15 atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur; un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle ;

20

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

Les polymères filmogènes anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

- A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels
- 25 et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID et ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel

de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₄ et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ par exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM et les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/ acrylate de tertibutyle tel que le produit vendu sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α - ou β -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

D) les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C₄-C₈ choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisis parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées; De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, α -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

- Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

- Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphthalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la
5 vinylpyrrolidone.

- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces
10 composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.

- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par
15 Henkel.

Selon l'invention, les polymères filmogènes anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la
20 dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les
25 polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide
30 méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide

méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX ou MAE par la société BASF, le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique greffé par du polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

Les polymères filmogènes anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le copolymère méthylvinyléther / anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone / acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

Les polymères filmogènes amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide α -chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle

contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-tertiooctyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

- 5 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

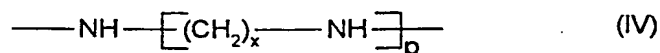
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide / acrylates / butylaminoethyl methacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

- 15 (3) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R_{10} représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

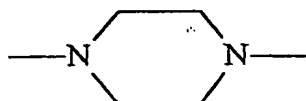
- 25 a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou bien $x=3$ et $p=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (IV) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



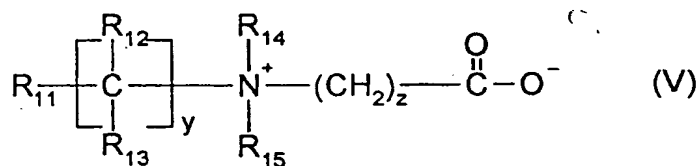
- 5 c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et
- 10 alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison

15 éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

- 20 (4) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



dans laquelle R_{11} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représente un nombre entier de 1 à 3, R_{12} et R_{13} représentent un atome

25 d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{14} et R_{15} représentent un atome

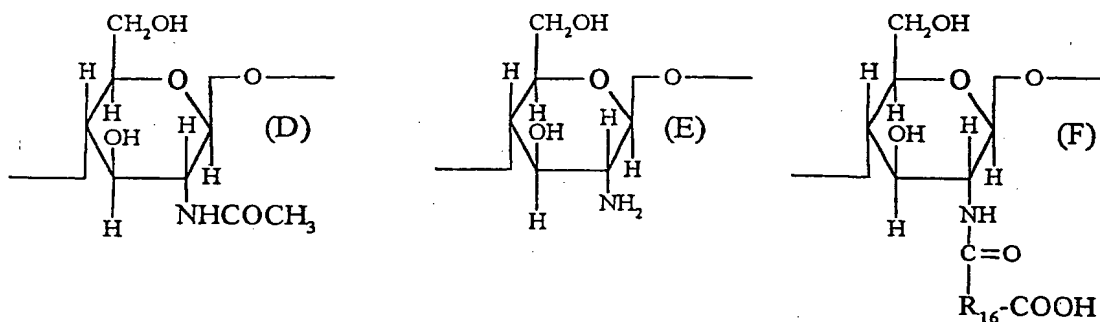
d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{14} et R_{15} ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

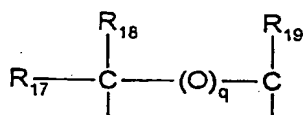
A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société

SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



le motif D étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif E dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif F, R_{16} représente un radical de formule :



dans laquelle si $q=0$, R_{17} , R_{18} et R_{19} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio,

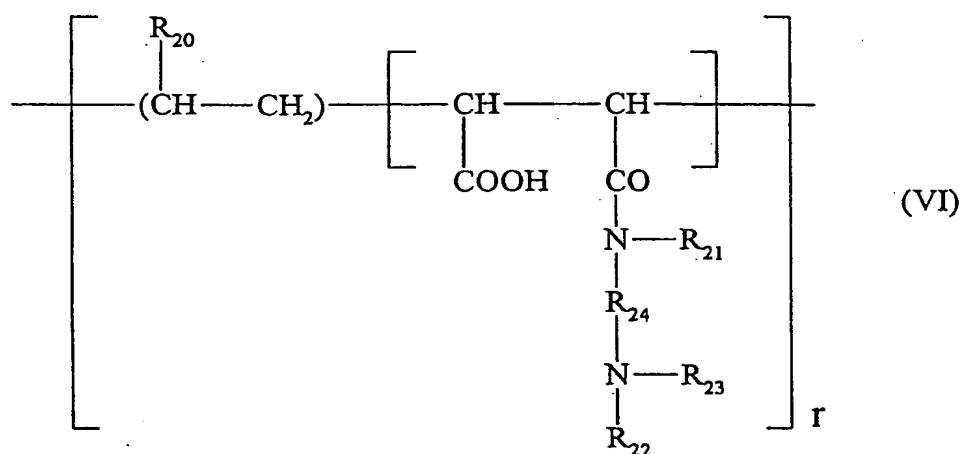
sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{17} , R_{18} et R_{19} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q=1$, R_{17} , R_{18} et R_{19} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi

5 que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (VI) par exemple
10 décrits dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle R_{20} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{21} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{22} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel
15 que méthyle, éthyle, R_{23} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-\text{R}_{24}\text{-N}(\text{R}_{22})_2$, R_{24} représentant un groupement $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$, R_{22} ayant les significations mentionnées ci-dessus,

ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6
20 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

5 -D-X-D-X-D- (VII)

où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée
10 comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant
15 présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule :

-D-X-D-X- (VII')

20 où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne
25 principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par

une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- 5 (9) les copolymères alkyl(C1-C5)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

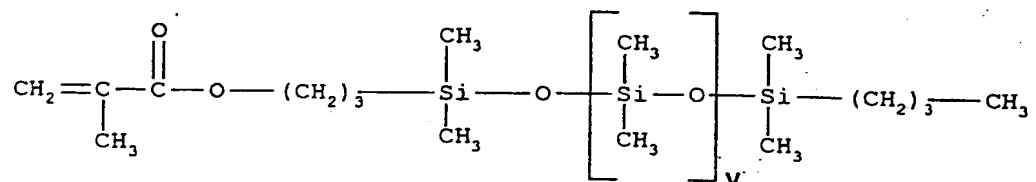
10

Les polymères filmogènes amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER,
15 AMHOMER LV 71 ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (4) tels que les copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle par exemple vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

- 20 Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques filmogènes de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les
25 demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être
30 obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertibutyle ;
- b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;
- c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



- 5 avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 10 D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

15

On peut aussi utiliser, comme polymères filmogènes, des polyuréthannes fonctionnalisés, siliconés ou non.

- 20 Les polyuréthannes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que le brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

- 25 Dans les compositions conformes à l'invention, le ou les polymères filmogènes (A) sont, de préférence, présents à des concentrations comprises entre 0,05 et 20 % en poids, plus préférentiellement comprises entre 0,1 et 15 % en poids, et

plus préférentiellement entre 0,25 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Dans les compositions conformes à l'invention, le ou les polymères filmogènes (B) sont de préférence présents à des concentrations comprises entre 0,05 et 20 % en poids, plus préférentiellement comprises entre 0,1 et 15 % en poids, et plus préférentiellement entre 0,25 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 On choisit avantageusement les concentrations en polymères (A) et (B), de sorte que le rapport de la concentration en polymère (A) à la concentration en polymère (B) soit compris entre 4000 et 0,002.

15 Le milieu cosmétiquement acceptable est, de préférence, constitué par de l'eau ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants étant de préférence des alcools en C₁-C₄.

20 Parmi ces alcools, on peut citer l'éthanol, l'isopropanol. L'éthanol est particulièrement préféré.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères non fixants, et
25 tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques destinées à être appliquées sur les cheveux.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à
30 ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à

l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Ces compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des flacons pompes ou dans des récipients aérosols, afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux. Les compositions conformes à l'invention peuvent aussi se présenter sous la forme de crèmes, de gels, d'émulsions, de lotions ou de cires.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther (DME), l'azote, l'air comprimé. On peut aussi utiliser des mélanges de propulseurs. De préférence, on utilise le diméthyl éther.

Avantageusement, l'agent propulseur est présent à une concentration comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol et, plus particulièrement, à une concentration comprise entre 10 et 60 %.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être appliquées sur des cheveux secs ou humides.

L'invention va être plus complètement illustrée à l'aide de l'exemple non limitatif suivant.

Tous les pourcentages sont des pourcentages relatifs en poids par rapport au poids total de la composition et m.a. signifie matière active.

On utilise les polymères indiqués ci-après:

Avalure AC 315 polymère acrylique commercialisé par Goodrich

Amphomer polymère amphotère octylacrylamide /
acrylates / butylaminoéthyl
méthacrylate commercialisé par la
société NATIONAL STARCH

LuvitecVPI 55K72 polymère cationique vinyl pyrrolidone /vinylimidazole commercialisé par BASF

Polymère X	polymère	anionique	acide
	crotonique/acétate	de	vinyle /
	tertiobutylate de vinyle		

VS80	polymère anionique à squelette polysiloxanique greffé par des monomères non siliconés
------	---

5

EXAMPLE

On réalise 5 compositions de coiffage comprenant toutes de l'Avalure AC315
10 en tant que polymère (A).

L'une des compositions de coiffage est conforme à l'art antérieur et comprend de l'éthyl cellulose en tant que polymère filmogène (B). Les 4 autres compositions de coiffage sont conformes à la présente invention et comprennent un polymère filmogène amphotère, anionique ou cationique.

5

Le tableau 1 ci-après résume les formulations réalisées.

Tableau 1

	Composition 1 (art antérieur)	Composition 2 (invention)	Composition 3 (invention)	Composition 4 (invention)	Composition 5 (invention)
Avalure	2,65 %	2,65 %	2,65 %	2,65 %	2,65 %
Ethyl cellulose	0,2 %	--	--	--	--
Amphomer	--	0,35 %	--	--	--
LuvitecVPI55	--	--	0,35 %	--	--
Polymère X	--	--	--	0,35 %	--
VS80	--	--	--	--	0,35 %
Ethanol	qs 100	qs 100	qs 100	qs 100	qs 100

- 10 On applique les compositions 1 à 5 conditionnées en aérosol (composition, DME 35 %) sur des mèches de cheveux eurochâtains de longueur 18 cm et de 20 grammes.

- 15 On évalue la douceur et la facilité de démêlage des cheveux après application de ces compositions sur les cheveux au moyen d'un test sensoriel avec un panel de 5 personnes. Les notes attribuées vont de 0 (mauvaise performance) à 50 (excellente performance). Le démêlage évalué est la facilité du repassage du peigne après un premier démêlage pour rompre les soudures polymère-cheveu. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2 ci-après.

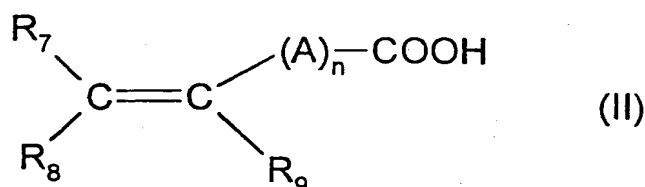
Tableau 2

	Composition 1 (art antérieur)	Composition 2 (invention)	Composition 3 (invention)	Composition 4 (invention)	Composition 5 (invention)
douceur	10	20	25	35	35
démêlage	20	30	35	35	40

Il en résulte que les compositions conformes à la présente invention procurent
5 des performances nettement meilleures en terme de douceur et de démêlage
que les compositions comprenant une association de polymères conforme à
l'art antérieur.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition de coiffage comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable:
- (1) au moins un polymère (A) choisi de telle sorte qu'un film obtenu par séchage d'un mélange de ce polymère (A) avec de l'éthanol ou de l'eau, à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 50 %, présente un
- 10 profil mécanique défini par au moins:
- (i) un taux d'allongement à la rupture (ϵ_r) supérieur ou égal à 300 %;
- (ii) une recouvrance à 300 secondes (R_{300}) supérieure ou égale à 45 %; et
- (iii) lorsque la recouvrance à 300 secondes est comprise entre 45 et 60 %, alors l'allongement est inférieur à 1300 %;
- 15 (2) au moins un polymère (B) filmogène et différent du polymère (A) et choisi parmi les polymères filmogènes anioniques, cationiques ou amphotères.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère (B) est un polymère anionique choisi parmi :
- 20 - les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule:



- dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement
- 25 méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R_7 désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R_8 désigne un atome

d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle ;

- 5 - les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.

3. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :

- 10 - les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle;
- 15 - les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié ;
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
- le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle;
- 20 - le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique ;
- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère filmogène (B) est un polymère amphotère choisi parmi les polymères

25 comportant des motifs dérivant:

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

30 c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides

acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

5 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère filmogène (B) est un polymère cationique choisi parmi :

- le copolymère d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- 10 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non,
- les terpolymère méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone,
- 15 - et le copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé.

20 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère (B) est un polymère anionique de type silicone greffé comportant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère , l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

25 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère filmogène (B) est un polyuréthane fonctionnalisé, siliconé ou non.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des additifs cosmétiques
30 conventionnels choisis dans le groupe comprenant les corps gras, les agents épaississants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants,

les agents antiperspirants, les agents alcalinisants, les colorants, les pigments, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les protéines et les vitamines.

9. Dispositif aérosol formé par un récipient contenant une composition selon
5 l'une quelconque des revendications précédentes et un gaz propulseur, ainsi qu'un moyen de distribution de la composition.

10. Procédé de maintien ou de mise en forme de la coiffure, caractérisé par le fait qu'il comprend la mise en œuvre d'une composition conforme à l'une
10. quelconque des revendications 1 à 8.

11. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la fabrication d'un produit cosmétique capillaire, en vue de maintenir et/ou de fixer la coiffure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/02831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 15275 A (PROCTER & GAMBLE) 1 May 1997 (1997-05-01) claims 1-9; examples ---	1,6,8-11
A	DE 43 16 242 A (HENKEL KGAA) 17 November 1994 (1994-11-17) claim 1; example 6 ---	1,5,10
A	FR 2 750 047 A (OREAL) 26 December 1997 (1997-12-26) examples 1,3 ---	1,4,5,8, 10,11
A	WO 98 19653 A (NAMBU TAKANORI ; PROCTER & GAMBLE (US)) 14 May 1998 (1998-05-14) page 15, line 6 - line 8; claims 1-3; examples 1-4 page 10, line 6 -page 9 ---	1-4,8-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2000

Date of mailing of the international search report

03.03.2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No

PCT/FR 99/02831

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 01077 A (HENKEL KGAA ;SEIDEL KURT (DE); MUELLER REINHARD (DE); HOLLENBERG D) 20 January 1994 (1994-01-20) claims; example 9 ---	1
A	"Avalure Film Forming Polymers for Personal Care Applications" BFGOODRICH, [Online] XP002109281 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.carbopol.com/techdata/pdf/tds248.pdf> [retrieved on 1999-07-14] page 3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N
PCT/FR 99/02831

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: Claims: 1-11 (partly)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet INFORMATION FOLLOW-UP PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No
PCT/FR 99/02831

Claims Nos.: 1-11 (partly)

By the following parameters:

In the present context, the use of said parameters is considered as leading to a lack of clarity as defined by PCT Article 6. It is not possible to compare the parameters which the applicant has chosen to use with what is disclosed in prior art. The resulting lack of clarity is such that it is not possible to carry out any significant and exhaustive search. Consequently, the search was limited to a composition/a device/a method/a use for hair styling comprising a cosmetically acceptable medium including (1) at least an acrylic film-forming polymer (A) and (2) at least a polymer (B) as defined in Claim 1. The definition of (A) on which the search is based covers partly that which is claimed. Said limitation is based on the description on page 3, lines 18, 19 and on the single example.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, concerning inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1 (e)). The applicant is warned that the guideline adopted by the EPO acting in its capacity as International Preliminary Examining Authority is not to proceed with a preliminary examination of a subject matter unless a search has been carried out thereon. This position will remain unchanged, notwithstanding that the claims have or have not been modified, either after receiving the search report, or during any procedure under Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application N

PCT/FR 99/02831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9715275 A	01-05-1997	AU 7455896 A BR 9611585 A CN 1200664 A EP 0861064 A JP 10512294 T	15-05-1997 13-07-1999 02-12-1998 02-09-1998 24-11-1998
DE 4316242 A	17-11-1994	WO 9426236 A	24-11-1994
FR 2750047 A	26-12-1997	NONE	
WO 9819653 A	14-05-1998	EP 0938284 A JP 11500463 T	01-09-1999 12-01-1999
WO 9401077 A	20-01-1994	DE 4221914 A DE 4234413 A AT 164755 T AT 161709 T CA 2139496 A DE 59307950 D DE 59308395 D WO 9401076 A WO 9401078 A EP 0648103 A EP 0648104 A ES 2114057 T ES 2111752 T GR 3026138 T AT 147258 T CN 1086707 A DE 59305092 D WO 9407458 A EP 0662816 A JP 8505601 T SI 9300480 A SI 9300482 A	05-01-1994 14-04-1994 15-04-1998 15-01-1998 20-01-1994 12-02-1998 14-05-1998 20-01-1994 20-01-1994 19-04-1995 19-04-1995 16-05-1998 16-03-1998 29-05-1998 15-01-1997 18-05-1994 20-02-1997 14-04-1994 19-07-1995 18-06-1996 30-06-1994 30-06-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Le ...ande Internationale No

PCT/FR 99/02831

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 15275 A (PROCTER & GAMBLE) 1 mai 1997 (1997-05-01) revendications 1-9; exemples ---	1,6,8-11
A	DE 43 16 242 A (HENKEL KGAA) 17 novembre 1994 (1994-11-17) revendication 1; exemple 6 ---	1,5,10
A	FR 2 750 047 A (OREAL) 26 décembre 1997 (1997-12-26) exemples 1,3 ---	1,4,5,8, 10,11
A	WO 98 19653 A (NAMBU TAKANORI ;PROCTER & GAMBLE (US)) 14 mai 1998 (1998-05-14) page 15, ligne 6 - ligne 8; revendications 1-3; exemples 1-4 page 10, ligne 6 -page 9 ---	1-4,8-11
	-/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03. 03. 2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No
PCT/FR 99/02831

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 94 01077 A (HENKEL KGAA ; SEIDEL KURT (DE); MUELLER REINHARD (DE); HOLLENBERG D) 20 janvier 1994 (1994-01-20) revendications; exemple 9	1
A	"Avalure Film Forming Polymers for Personal Care Applications" BFGOODRICH, 'Online! XP002109281 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.carbopol.com/techdata/pdf/tds248.pdf> 'retrieved on 1999-07-14! page 3	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR 99/02831

Cadr I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportant à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☒ Les revendications n^{os} 1-11 partiellement se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUEES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-11 partiellement

Les revendications 1-11 présentes ont trait à une composition/un dispositif/un procédé/une utilisation défini(e) (entre autres) en ce qu'elle/il comprend au moins un polymère (A) défini

au moyen des paramètres suivants:

le profil mécanique du film obtenu par séchage d'un mélange de ce polymère (A) avec de l'éthanol ou de l'eau, à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 50% défini par au moins:

- (i) un taux d'allongement à la rupture supérieur ou égal à 300%;
- (ii) une recouvrance à 300 secondes supérieure ou égale à 45%; et
- (iii) lorsque la recouvrance à 300 secondes est comprise entre 45 et 60%, alors l'allongement est inférieur à 1300%.

L'utilisation de ces paramètres est considérée, dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée à une composition/un dispositif/un procédé/une utilisation de coiffage comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable comprenant: (1) au moins un polymère filmogène acrylique (A) et (2) au moins un polymère (B) tel que défini à la revendication 1. La définition de (A) sur laquelle est basée la recherche couvre en partie celle telle que revendiquée. Cette limitation est basée sur la description à la page 3 lignes 18,19 et sur l'unique exemple.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. Code Internationale No

PCT/FR 99/02831

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9715275 A	01-05-1997	AU 7455896 A BR 9611585 A CN 1200664 A EP 0861064 A JP 10512294 T	15-05-1997 13-07-1999 02-12-1998 02-09-1998 24-11-1998
DE 4316242 A	17-11-1994	WO 9426236 A	24-11-1994
FR 2750047 A	26-12-1997	AUCUN	
WO 9819653 A	14-05-1998	EP 0938284 A JP 11500463 T	01-09-1999 12-01-1999
WO 9401077 A	20-01-1994	DE 4221914 A DE 4234413 A AT 164755 T AT 161709 T CA 2139496 A DE 59307950 D DE 59308395 D WO 9401076 A WO 9401078 A EP 0648103 A EP 0648104 A ES 2114057 T ES 2111752 T GR 3026138 T AT 147258 T CN 1086707 A DE 59305092 D WO 9407458 A EP 0662816 A JP 8505601 T SI 9300480 A SI 9300482 A	05-01-1994 14-04-1994 15-04-1998 15-01-1998 20-01-1994 12-02-1998 14-05-1998 20-01-1994 20-01-1994 19-04-1995 19-04-1995 16-05-1998 16-03-1998 29-05-1998 15-01-1997 18-05-1994 20-02-1997 14-04-1994 19-07-1995 18-06-1996 30-06-1994 30-06-1994

THIS PAGE BLANK (ISPT)